

DO2

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

A KÉMIAI KÖTÉS KVANTUMKÉMIAI LEÍRÁSA

írta:

Mayer István

Magyar Tudományos Akadémia
Központi Kémiai Kutató Intézete

Budapest

1986

I. A disszertáció tárgya és célkitűzései

A kémiai kötés a kémia legfontosabb, empirikusan kialakult fogalmai közé tartozik; Heitler és London óta tudjuk, hogy jellegzetesen kvantummechanikai kölcsönhatások eredményeként jön létre. A számítógépek és a kvantumkémiai számítási módszerek állandó tökéletesedése lehetővé teszi, hogy egyre nagyobb molekulákra a Schrödinger-egyenlet egyre jobb közelítő megoldásait keressük meg, így - elvben - nincs akadálya annak, hogy bármely molekula bármely meghatározott paraméterét előbb vagy utóbb a megkívánt pontossággal elméleti úton kiszámíthassuk. A számítási lehetőségek tökéletesedése miatt az utóbbi időkben a kvantumkémiai figyelem központjába az egyre jobb kvantitatív eredmények elérésére fordított erőfeszítések kerültek, s bizonyos mértékig háttérbe szorultak a kémiai kötés lényegével kapcsolatos általános kérdések, a molekulák tárgyalásánál használt fizikai ill. kémiai leírásmód kapcsolatának elvi, kvalitatív aspektusai. Megítélésem szerint azonban ma már mód és szükség van arra, hogy a megnövekedett számítási lehetőségekre támaszkodva, s a felhalmozódott óriási numerikus tapasztalatot szem előtt tartva új módon próbáljunk a fizika (kvantummechanika) és a "hagyományos" (azaz szűkebb értelemben vett) kémia közötti viszony alapvető fogalmi kérdéseire közelíteni, s

az egyedi molekulákra végzett számításokon túlmenően fokozatosan elkezdjük mélyebben feltárni a különböző kémiai törvényszerűségek és tendenciák kvantummechanikai gyökereit is. Ehhez mindenekelőtt szigorú kvantummechanikai alapokról kiindulva a korábbinál sokkal jobban meg kell érteni az olyan kémiai megfigyeléseket, mint pl. az atomok közötti kölcsönhatás elsődlegesen páronkénti jellege, és gyakran jó közelítésben additív volta. A kémiában központi jelentősége van annak, hogy léteznek hasonló kötések hasonló molekulákban; ezt az alapvető kémiai tényt össze kell kapcsolni az ab initio kvantumkémiai elmélettel, amelynek egyenletei elektronokra és magokra vonatkoznak, s így nem tartalmazzák közvetlenül az olyan alapvető kémiai fogalmakat, mint a molekulákat alkotó atomok és a kémiai kötések, amelyek összetartják őket.

A fenti célból kétféle irányból is el lehet - s el is kell - indulni. Egyrészt induktív vizsgálati módszert alkalmazva a posteriori analizálhatjuk a kvantumkémiai számítások eredményeit, összevetve a kísérletekkel s az általános kémiai tapasztalattal; hogy ily módon értelmezessük a trendeket ill. megtaláljuk az empirikus jellegű kémiai fogalmak elméleti megfelelőit.

Másrészt ígéretesnek tűnik egy deduktív tárgyalásmód, amely közvetlenül a molekuláris rendszerben fellépő kölcsönhatások a priori analízisének alapul. Megjegyzendő,

hogy a különböző típusú tárgyalásmódokat nem szabad egymástól függetlennek tekinteni: pl. a különböző kölcsönhatások említett a priori analízisében elért minden eredmény jelentős segítséget jelenthet abban, hogy a hullámfüggvények a posteriori analízisét hatékonyabbá tesszük, és - remélhetően - abban is, hogy jobb számítási módszereket fejleszthessünk ki.

Munkám célja ilyen jellegű elméleti vizsgálatok végrehajtása volt. Legfontosabb feladatomban a Born-Oppenheimer Hamilton-operátor speciális kémiai szempontú a priori jellegű analízisét tekintettem. Céломul tűztem ki azoknak az elméleti eszközöknek megkeresését, amelyek lehetővé teszik a molekulákban ható kölcsönhatásoknak atomok ill. atom-párok szerint való rendszerezését - a "kémiai Hamilton-operátor" formalizmus bevezetését. (Az egyes atompárok között ható kölcsönhatásokat még további, különböző fizikai értelemmel bíró elektrosztatikus ill. átfedési tagokra is felbontottam.) A kapott eredményekre támaszkodva egy (a posteriori) energia-partíció séma bevezetésére is javaslatot tudtam tenni, valamint a "kémiai Hamilton-operátor" formalizmust az intermolekuláris kölcsönhatások problémájára is általánosítottam, különös tekintettel az ún. "báziskiterjesztési hiba" ("basis set superposition error", BSSE) elméletileg megalapozott kiküszöbölésére.

A hullámfüggvények a posteriori analízisével kapcsolatban arra kell rámutatni, hogy az irodalomban (különösen az ab initio szintű) kvantumkémiái számítások eredményei közül legtöbbször csak az energia-jellegű mennyiségeket használják fel. Ennek következtében általában egyszerűen elvesz annak a nagymennyiségű információnak jelentős része, amit a számítás során kapott hullámfüggvény tartalmaz. Az ab initio szintű kvantumkémiában ugyanis nem voltak ismertek olyan mennyiségek (kvantumkémiái indexek), amelyek közvetlenül megfeleltethetők lettek volna a klasszikus kémia olyan alapvető fogalmainak, mint egy atom aktuális vegyértéke vagy két adott atom közötti kémiai kötés kötésrendje (multiplicitása). E feladat megoldásának, az általam bevezetett kötésrend- és vegyérték-indexek analízisének jelentős figyelmet szenteltem; foglalkoztam a javasolt mennyiségek néhány alkalmazásával is.

A kémiai kötés kvalitatív fogalmában és a klasszikus kémiai szerkezeti képletekben rejlő hatalmas empirikus erő és tényleges valóságtartalmat mutatja az a tény is, hogy a legtöbb telített molekulára, sőt számos (nem konjugált és főleg nem aromás) telítetlen molekulára is közvetlenül a szerkezeti képlet alapján viszonylag jó hullámfüggvények írhatók fel. A molekulapálya módszer keretében ez azt jelenti, hogy a szomszédos atomok egymás felé mutató hibrid atompályáiból egy-egy lokalizált molekulapá-

lyát konstruálunk. (Természetesen a törzselektronokhoz és a magános elektronpárokhoz is megfelelő számú - teljesen az adott atomra lokalizált - pályát rendelünk.) Az ilyen szigorúan lokalizált hullámfüggvények számot adnak a molekulát alkotó atomok közötti legfontosabb kölcsönhatásokról - így elsősorban a kötések létrejöttéről -, de nem tükröznek olyan finomabb effektusokat, mint pl. azok, amelyek a forgási gátak kialakulásáért felelősek. Céljaim közé tartozott ezért olyan módszerek kifejlesztése, amelyek lehetővé teszik, hogy egy ilyen szigorúan lokalizált leírásból kiindulva figyelembe vegyük az egyes kötések között létrejövő delokalizációs stb. kölcsönhatásokat, illetve, hogy kimutassuk az ilyen jellegű kölcsönhatások következményeit speciális tulajdonságú, nem ortogonális lokalizált pályák meghatározásával a hullámfüggvények a posteriori analízise során.

II. Az alkalmazott módszerek

Vizsgálataimat az LCAO formalizmus keretében hajtottam végre, értve ezen általános értelemben az olyan (véges) bázisok alkalmazását, amelyekben minden bázisfüggvény valamelyik atomhoz van rendelve. A gyakorlati kvantumkémia ugyanis véges bázis (LCAO) kifejtésekkel dolgozik; ugyanakkor - meggyőződésem szerint - épp az LCAO formalizmus lehet a megfelelő híd a molekulák kvantummechanikai és kémiai

leírásmódja között. Célszerű volt tehát az LCAO képet a tárgyalás központjába helyezni.

A molekuláris rendszerekben ható különböző kölcsönhatások analízisére a nem ortogonális bázisfüggvényekre vonatkozó másodkvantált formalizmust javasoltam. E formalizmus előnyeit a következőképp lehet összefoglalni:

1.) Lehetővé teszi, hogy maximálisan kihasználjuk az LCAO formalizmusban rejlő konceptuális lehetőségeket. A szokásos formalizmus keretében ugyanis problémát jelent az, hogy az elektronok megkülönböztethetlensége miatt nem lehet az egyes elektronokat korrekt módon az egyes atomokhoz (kötésekhez stb.) rendelni, s így nehéz a rendszer különböző kémiai értelemben vett alegységeinek szabatos kvantummechanikai leírását adni. Másodkvantált formalizmusban viszont a keltő és eltüntető operátorok az egyes pályákra s nem az egyes elektronokra vonatkoznak, így ilyen probléma nem vetődik fel.

2.) Ez a formalizmus módot ad arra, hogy explicite figyelembe vegyük a különböző atomokon centrált pályák átfedését, ami kémiai szempontból nagyon fontos kölcsönhatásokat tükröz.

3.) Másodkvantált formalizmusban a Hamilton-operátor nem az egyedi elektronokra vonatkozik, hanem a bázispályákra felírt integrálok segítségével építhető fel; az integrálok (az elektronoktól eltérően) könnyen klaszszifikálhatók az érintett centrumok szerint.

4.) A másodkvantált formalizmus alkalmazása automatikusan biztosítja a hullámfüggvény antiszimmetriáját a különböző alegységek között is, ami különben nem mindig triviális feladatot jelentene.

A Hamilton-operátor különböző fizikai értelemmel bíró tagok összegére való felbontásánál az általam "báziskiterjesztési problémának" elnevezett kérdés-kör gondos analíziséből indultam ki. (Ez lényegében az intermolekuláris kölcsönhatások elméletében ismert "bázisszuperpozíciós hiba" kérdésének molekulákon belüli jelenségekre való általánosítása.) A különböző tagokat eredetük szerint szisztematizálva különbséget tettem az egyes atomokon belüli ill. az egyes atompárok közötti valódi kölcsönhatásokat leíró "fizikai" tagok, valamint a véges LCAO bázis alkalmazásából származó, tényleges fizikai értelemmel nem rendelkező "báziskiterjesztési tagok" között. A javasolt energiapartíciós séma képleteinek levezetéséhez a Hamilton-operátor megfelelő tagjainak várható értékét kellett meghatároznom. A molekulán belüli különböző effektusok analízisére kidolgozott eljárásomat - megfelelő módosításokkal - az intermolekuláris kölcsönhatások esetére is alkalmaztam, s az így kapott eredményeket összekapcsoltam a szokásos Rayleigh-Schrödinger perturbációs elmélet bi-ortogonális függvényrendszerekre való általánosításával is.

A kötésrend- és vegyértékindexek bevezetésénél abból a jellegzetes kicserélődési komponensből indultam ki, amelyet a kétatomos kölcsönhatások vezető elektrosztatikus tagjaira az energiapartíció során levezetett kifejezés tartalmaz. A javasolt indexek mélyebb analízisét a másodrendű sűrűségmátrix kicserélődési komponensének vizsgálata alapján lehetett végrehajtani; a vegyértékindexek fizikai értelmének jobb megértéséhez kihasználtam a bevezetett mennyiségekre bizonyított rotációs-hibridizációs invarianciatulajdonságok által lehetővé tett egyszerűsítéseket is. Analitikus vizsgálatnak vetettem alá az azonosmagvú kétatomos molekulák vegyérték-indexeit az ún. párosítási tétel felhasználásával, valamint a háromcentrumú kételektronos kötéseket egy egyszerű modell segítségével.

A kötésrend- és vegyértékindexek számítását beprogramoztam az MTA IBM-3031 típusú számítógépére és a programot csatlakoztattam a "GAUSSIAN-70" és "MONSTERGAUSS" ab initio programrendszerekhez. Az alkalmazások során az említett programrendszerekbe beépített standard bázisokat használtam. A kötésrend- és vegyértékindexeknek korrelált hullámfüggvényekre való általánosításával kapcsolatos kérdéseket a H_2 molekula Weinbaum-féle hullámfüggvényének analitikus modelljén vizsgáltam.

A kémiai kötések közötti kölcsönhatások vizsgálatára szolgáló nem ortogonális lokalizált pályákat először a

Mulliken-féle populációs analízisből származtatott Mag-nasco-Perico-féle kritérium alapján az ebből a célból levezetett egyenletek segítségével határoztam meg, majd az általam bevezetett speciális struktúrájú lokalizált pályákat alkalmaztam. Ez utóbbiak a posteriori ill. közélető a priori meghatározására algebrai ill. perturbációs jellegű algoritmusokat javasoltam és használtam. A CNDO ill. STO-6G szintű modellszámítások végrehajtására speciális programokat készítettünk az MTA CDC-3300 ill. IBM 3031 számítógépeire, melyeket a standard CNDO/2 programhoz ill. a fentemlített ab initio programrendszerekhez csatlakoztattuk.

III. Az új tudományos eredmények összefoglalása

1.) A nem ortogonális bázisfüggvényekre vonatkozó "vegyes" másodkvantált formalizmus keretében definiáltam az atomi töltés (populáció) operátorát és bizonyítottam, hogy ennek várható értéke éppen az adott atom Mulliken-féle bruttó populációja. Ebből következik, hogy az atomi töltés Mulliken-féle definíciója az egyetlen, amely konzisztens az LCAO módszer belső (matematikai) struktúrájával.

2.) A nem ortogonális bázisfüggvényekre vonatkozó "vegyes" másodkvantált formalizmus felhasználásával felbontottam a molekulán belül ható kölcsönhatásokat leíró

Born-Oppenheimer Hamilton-operátort oly módon, hogy elkülöníthetővé váltak

- a) az egyes atomokon belül ható kölcsönhatások
- b) az egyes atom-párok közötti elektrosztatikus, illetve átfedési kölcsönhatások
- c) a véges bázis használata miatt fellépő - fizikai értelemmel nem rendelkező - korrekciós tagok.

3.) A Hamilton-operátor fizikai jelentéssel bíró tagjaiban nem lépnek fel három- és négycentrumú integrálok. Ezáltal a kapott elmélet lehetővé tette, hogy szigorú kvantummechanikai alapokról kiindulva megfelelően értelmezzük azt a tapasztalati tényt, hogy az atomok között elsődlegesen páronkénti kölcsönhatások működnek. Az elmélet keretében a Hamilton-operátor atomon belüli tagjai adott bázis használata esetén mindannyiszor azonosak, valahányszor az adott atom előfordul egy molekulában; ugyanez érvényes az egyes atompárokra, melyek kölcsönhatási operátora csak a magtávolságtól (és természetesen az alkalmazott bázistól) függ. Ezért a kapott elméletet "kémiai Hamilton-operátor" formalizmusnak neveztem el.

4.) Az egyes atomokon belüli tagoknak illetve a közöttük ható elektrosztatikus kölcsönhatásoknak a Hamilton-operátorban való különválasztása lehetővé teszi, hogy külön kezeljük az atomi energiákat, valamint az egymást jó részt kompenzáló durva elektrosztatikus effektusokat. így

a "kémiai Hamilton-operátor" formalizmus segítségével csökkenthetők az abból adódó nehézségek, hogy a kvantumkémiai számítások során a keresett energia-jellegű mennyiségek mint nagy számok kis különbségei állnak elő.

5.) A Hamilton-operátor felbontása alapján az energia hasonló particionálása is lehetséges; levezettem a megfelelő képleteket az ab initio SCF-LCAO-MO módszerrel kapott hullámfüggvények esetére.

6.) A "kémiai Hamilton-operátor" formalizmust intermolekuláris kölcsönhatások esetére is alkalmaztam. Ennek segítségével bevezettem a molekulák közötti kölcsönhatás operátorát, leválasztva a műtermékeket eredményező ún. "bázisszuperpozíciós hibáért" (BSSE) felelős nem fizikai tagokat. Explicit képletet adtam meg egy "szupermolekulára" végzett szokványos SCF-LCAO-MO számítás során kapott energia aktuális BSSE tartalmára.

7.) A Rayleigh-Schrödinger perturbációs elméletet biortogonális függvényekre általánosítva olyan Møller-Plesset típusú perturbációs elméletet javasoltunk az intermolekuláris kölcsönhatások számítására, amelyben BSSE eleve fel sem lép. A perturbációs számítás második rendjéig nincs interferencia a molekulán belüli elektronkorreláció és az intermolekuláris kölcsönhatások között s így a megfelelő másodrendű energiakorrekciók egymástól függetlenül határozhatók meg.

8.) Definiáltam az ab initio kvantumkémiai elmélet keretében az egyes atompárok közötti kötésrendet (multiplicitást), valamint az egyes atomok molekulán belüli teljes ill. szabad vegyértékét jellemző kvantumkémiai indexeket, és vizsgáltam különböző tulajdonságaikat. A kötésrendeket és vegyértékeket feltüntető molekuladiagramok a molekulák kötésviszonyainak gyors kvalitatív áttekintését teszik lehetővé és közvetlen kapcsolatot teremtenek a kvantumkémiai leírás és a klasszikus kémiai szerkezeti képletek között. Ugyanis a kötésrend- és vegyértékindexek a hullámfüggvény alapján könnyen számolható paraméterek, és a következő hasznos tulajdonságokkal rendelkeznek:

a) A legegyszerűbb esetekben - pl. H_2 , N_2 molekulákra végzett minimális bázisú SCF számítások - a kötésrendekre és vegyértékekre kapott eredmények összeesnek a klasszikus vegyérték-elmélet által előírt egész számokkal;

b) Általános esetben a kötésrendek és vegyértékek nem szigorúan egész számok, de még nagyobb molekulák esetén is a megfelelő klasszikus értékekhez közeli eredményeket kapunk;

c) Az egész értékektől való eltérések a különböző bázisok hatásával, valamint a kötések részleges poláros jellegével és delokalizációs effektusokkal hozhatók kapcsolatba; ennek megfelelően gyakran jól interpretálhatók egyszerű fizikai megfontolások segítségével;

d) A kötésrend- és vegyértékindexek különösen alkalmasak arra, hogy leírjuk és interpretáljuk a hasonló molekulák sorában fellépő molekulaszerkezeti változásokat;

e) A kémiai elvárásnak durván ellentmondó kötésrendek és vegyértékek arra utalnak, hogy a felhasznált bázis valószínűleg kvalitatív értelemben is alkalmatlan az adott molekula vizsgálatára;

f) Az F_A szabadvegyérték-index azoknak a "pontoknak" elméleti megfelelője, amelyekkel a gyökös centrum helyét szokták jelölni a szerkezeti képleteken; várható, hogy az F_A értékek a különböző atomok gyökös reaktivitásának mértékéül szolgálhatnak;

g) Eltérő fizikai tartalmuk ellenére jó korreláció figyelhető meg az általam javasolt kötésrendindexek és a kötések erősségének jellemzésére használt másik paraméter, a Mulliken-féle átfedési populáció értékei között;

h) A kötésrend- és vegyértékindexek univerzálisan alkalmazhatók, felhasználhatók az extended Hückel módszer és más szemiempirikus elméletek keretében is. Ortonormált bázis és zárthéjú SCF módszer alkalmazása esetén az általam bevezetett indexek definíciói átmennek a CNDO elmélet keretében az irodalomban korábban javasolt képletekbe; ennek megfelelően az ab initio kötésrendindex a CNDO módszer keretében jól bevált, közismert Wiberg-index átfedő bázis esetére való általánosításának tekinthető.

1) A kötésrend- és vegyértékindexek rotációs és hibridizációs invariáns mennyiségek.

9) Tisztáztam a kötésrend- és vegyértékindexeknek a kétcentrumú elektrosztatikus kölcsönhatások kicserélődési komponensével illetve a másodrendű sűrűségmátrix kicserélődési tagjával fennálló szoros kapcsolatát. A kötésrend a kétcentrumú kölcsönhatások nem klasszikus kicserélődési részét tükrözi, a teljes vegyérték az atom egyszerűen betöltött pályáinak effektív számát adja meg.

10) Analizáltam azokat a feltételeket, amelyek mellett az azonosmagvú kétatomos molekulák átfedő bázisban számolt LCAO-MO hullámfüggvényeiből kapott kötésrendek egész ill. félegész számok. Bizonyítottam, hogy ennek elégséges feltétele az, ha az atompályák ortonormálásával és ún. párosításával nyert speciális bázisban (minden pályának a másik atom pályái közül csak eggyel van nem zérus átfedése) az egymásnak megfelelő pályákból felépített kötő és lazító pálya-párokból vagy mindkettő betöltött ill. üres, vagy csak a kötőpálya van betöltve. (Erre az esetre vezethető vissza az is, ha minden szimmetria-speciesben csak egy betöltött MO van.) Ezekben az esetekben a kötésrend a kötő- ill. lazítópályákon lévő elektronok száma közötti különbség felével egyenlő.

11) Egyszerű modell segítségével analitikusan vizsgáltam a háromcentrumú kételektronos kötéseket és megállapí-

tottam, hogy a középső atomnak a két szélsővel $\frac{1}{2}$ -es, a két szélső atomnak egymással $\frac{1}{4}$ -es kötésrendje van. Ez az eredmény jól felhasználható a diborán molekula szerkezetének értelmezéséhez, amelyben a két háromcentrumú kötés eredményeként a bóratomok között 0,5 körüli kötésrend jelenik meg.

12) Részletesen vizsgáltuk a d-pályák jelentőségét hipervalens (négyes ill. hatos formális vegyértékű) kéntomok esetén. Megállapítottam, hogy a d-pályák kétértékű kén esetén (az oxigén esetéhez hasonlóan) polarizációs függvények szerepét töltik be, hipervalens kén esetén azonban valódi vegyértékpályáknak tekintendők: d-pályák nélkül a torzult tetraéderes geometriájú, négy- ill. hatértékű kén tartalmazó csoportok elektronszerkezetének alapvető kvalitatív aspektusai sem írhatók le.

13) Részletesen vizsgáltam a kötésrend- és vegyértékindexek korrelált (nem egydetermináns) hullámfüggvények esetére való általánosítását. Megállapítottam, hogy a kötésrend megfelelő értelmezéséhez a másodrendű sűrűségmátrixban külön kell választani a kicserélődési és korrelációs effektusokat. Korrelált hullámfüggvények esetén a szabadvegyérték-index még zárthéjú molekulák esetén sem zérus, és az adott atomon lokalizált spinek effektív számának mértékét adja meg.

14) A H_2 molekula Weinbaum-féle hullámfüggvényét analitikusan vizsgálva megállapítottam, hogy ha a hullámfügg-

vény korrektül írja le a molekula disszociációját, a kötésrend- és vegyértékindexek is a fizikai várakozásnak megfelelő módon viselkednek a disszociáció során: a H_2 molekulában az atomok teljes vegyértéke minden magtávolságnál eggyel egyenlő; egyensúlyi magtávolságnál ennek $\approx 95\%$ -a van lekötve a kötésben és a fennmaradó $\approx 5\%$ szabad. A magtávolság növekedésével a kötésrend csökken, a szabad vegyérték nő; a végtelen magtávolság esetén a kötésrend zérus és az egész vegyérték szabaddá válik.

15) Levezettem a Mulliken-féle populációs analízisből származó Magnasco-Perico-féle (ortonormált bázis esetén projekciós) kritérium szerint maximálisan egy-egy atomra vagy atompárra lokalizált pályák meghatározására szolgáló egyenleteket.

16) Az említett egyenletek felhasználásával CNDO szintű modellszámításokat végeztünk különböző szénatomszámú telített molekulákra. Megállapítottuk, hogy a hasonló molekulákban hasonló kötésekhez tartozó lokalizált pályák szigorúan lokalizált részei rendkívül hasonlóak. A pályák fennmaradó delokalizált komponensei - bár kicsik -, igen fontosak a molekula megfelelő leírása szempontjából, s még rokon molekulák esetén is teljesen eltérőek. Az ortogonalitási megszorítás elhagyása tehát önmagában nem oldja meg a lokalizált pályák átvihetőségével kapcsolatos nehézségeket.

Az egyes kötéseknek megfelelő kötő- és lazítópályák bázisára áttérve kimutattuk, hogy a delokalizációs komponensek lényegében úgy jönnek létre, hogy az adott kötés kötőpályájához kismértékben hozzákeveredik a többi kötés lazítópályája.

17) Bizonyítottam egy általános tételt speciális struktúrájú lokalizált pályák létezéséről. E tétel egy lehetséges megfogalmazása: mindig lehet olyan (nemortogonális) egzakt betöltött pályákat konstruálni, amelyek mindegyike a közelítő betöltött pályák közül egyet és csak egyet tartalmaz.

18) Kidolgoztam a speciális struktúrájú lokalizált pályák a posteriori meghatározására szolgáló algoritmust.

19) A speciális struktúrájú lokalizált pályák közelítő a priori meghatározására különböző perturbációs jellegű rekurziós algoritmusokat javasoltam ill. javasoltunk az egyes kötések kötő- ill. lazítópályáiból álló bázis esetére. Ezek egyikét sikerrel alkalmaztuk a molekulán belüli "téren át" és "kötés(ek)en át" terjedő delokalizációs kölcsönhatások megkülönböztetésére ill. megbecslésére. Kidolgoztuk a bázisfüggvények közötti átfedés ill. az SCF effektusok figyelembevételére szolgáló algoritmusokat is.

20) A lokalizált pályák általánosításaként szigorúan lokalizált geminálokat javasoltunk az egyes kötések leírására. Ez lehetővé teszi a kötésen belüli elektronkorrelá-

ció és a disszociáció megfelelő leírását. A kötések közötti kölcsönhatás perturbációs módszerrel vehető figyelembe.

Az eredmények hasznosítása

Az értekezésben összefoglalt kutatások kvantumkémiailapalkutatás jellegűek. Ennek megfelelően az eredmények elsősorban a kvantumkémiának és a rokontudományoknak belső fejlődése szempontjából érdekesek: lehetővé teszik a kvantumkémiailapalkutatási módszerek tökéletesítését, és elősegítetik, hogy jobban megértsük a molekulákon belül és az egyes molekulák között ható különböző kölcsönhatásokat, világosabbá tegyük a molekulák fizikai és kémiai leírásmódja közötti kapcsolatot, pontosítsuk az általános kémia egyes fogalmait. Az eredményeknek konkrét kvantumkémiailapalkutatások keretében való alkalmazása a kémiai kutatás során felmerülő különböző elméleti-kémiai és szerkezeti-kémiai kérdések megoldásában lehet hasznos.

IV. Az értekezés témaköréből készült publikációk (a disszertáció fejezeteinek megfelelő sorrendben)

1. I. MAYER: Towards a "Chemical" Hamiltonian. Internat. J. Quantum Chem. 23, 341-363 (1983)
2. I. MAYER: Charge, bond order and valence in the ab initio SCF theory. Chem. Phys. Letters, 97, 270-274 (1983)

3. P.R. SURJÁN, I. MAYER, I. LUKOVITS: Second-quantization-based perturbation theory for intermolecular interactions without basis set superposition error. Chem. Phys. Letters, 119, 538-542 (1985).
4. I. MAYER: Comments on the quantum theory of valence and bonding: Choosing between alternative definitions. Chem. Phys. Letters, 110, 440-444 (1984)
5. I. MAYER: Bond orders and valences in the SCF theory: A comment. Theor. Chim. Acta, 67, 315-322 (1985)
6. I. MAYER: Bond order and valence: Relations to Mulliken's population analysis. Internat. J. Quantum Chem. 26, 151-154 (1984)
7. I. MAYER: On bond orders and valences in the ab initio quantum chemical theory. Internat. J. Quantum Chem. 29, 73-84 (1986)
8. I. MAYER: Bond orders and valences from ab initio wave functions. Internat. J. Quantum Chem. 29, 477-483 (1986)
9. I. MAYER, M. RÉVÉSZ: Bond orders and valences in some simple sulphur compounds. Inorg. Chim. Acta, 77, L205-L206 (1983)
10. I. MAYER, M. RÉVÉSZ, I. HARGITTAI: On the C-S bond length variations and d-orbital participation in some sulphonyl chloride derivatives. Acta Chim. Hung. 114, 159-172 (1983)
11. I. MAYER, P.R. SURJÁN: Hypervalency and the sulphur d-orbital problem. Acta Chim. Hung. 117, 85-87 (1984)

12. I. MAYER: Bond orders and valences: Role of d-orbitals for hypervalent sulphur. THEOCHEM, 149, 81-89 (1987)
13. MAYER I.: Kötésrend- és vegyértékindexek az ab initio kvantumkémiában. Kém. Közl. nyomdában
14. I. MAYER, L. PÁRKANYI, A. KÁLMÁN: On the role of sulphur d-orbitals in forming the S...O short contacts. (előkészületben)
15. MAYER I., RÉVÉSZ M.: Nemortogonális lokalizált pályák. Kém. Közl. 54, 205-212 (1980)
16. P.R. SURJÁN, M. RÉVÉSZ, I. MAYER: Strictly localized molecular orbitals. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 77, 1129-1131 (1981)
17. I. MAYER: Non-orthogonal localized orbitals to study delocalization effects. Chem. Phys. Letters, 89, 390-394 (1982)
18. P.R. SURJÁN, I. MAYER: Delocalization corrections to the strictly localized molecular orbitals. A linearized SCF approximation. Theor. Chim. Acta, 59, 603-607 (1981)
19. P.R. SURJÁN, I. MAYER, M. KERTÉSZ: Localization and delocalization: Distinction between through space and through bond interactions. J. Chem. Phys. 77, 2454-2459 (1982)
20. P.R. SURJÁN, G. NÁRAY-SZABÓ, I. MAYER: Conformational analysis by bond orbitals with delocalization corrections: Rotation of the Ser-195 side chain in α -chymotrypsin. Internat. J. Quantum Chem. 22, 929-938 (1982)

21. I. MAYER, P.R. SURJÁN: Localization and delocalization II. Role of overlap in interbond interactions. J. Chem. Phys. 89, 5649-5658 (1984)
22. P.R. SURJÁN, I. MAYER, I. LUKOVITS: The interaction of chemical bonds II. Ab initio theory for overlap, delocalization and dispersion interactions. Phys. Rev. A, 32, 748-755 (1985)